

FLUORORUBBER COMPOSITION**Publication number:** JP2001164115**Publication date:** 2001-06-19**Inventor:** OSAWA YASUHISA; SATO SHINICHI; MATSUDA TAKASHI; SATO MAKOTO**Applicant:** SHINETSU CHEMICAL CO**Classification:****- international:** C08L83/05; C08G65/00; C08K3/00; C08K3/04; C08K3/22; C08K5/14; C08K5/5415; C08K5/5425; C08L83/00; C08G65/00; C08K3/00; C08K5/00; (IPC1-7): C08L83/05; C08F299/08; C08K3/00; C08K5/14**- european:** C08G65/00B2F; C08K5/5415; C08K5/5425**Application number:** JP19990346691 19991206**Priority number(s):** JP19990346691 19991206**Also published as:**

US6576701 (B2)

US2001008914 (A)

Report a data error he**Abstract of JP2001164115**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cross-linkable fluororubber composition which gives a cured item excellent in heat resistance. **SOLUTION:** This composition comprises (A) 100 pts.wt. perfluorocompound which has at least two alkenyl groups and a main chain containing divalent perfluoroalkylene or perfluoropolyether structures or which is a polymer prepared by the addition reaction of an alkenyl-reactive compound having at least two hydrosilyl groups with a part of the above alkenyl groups, (B) 1-100 pts.wt. reinforcing filler, (C) an addition-reactive cross-linker having hydrosilyl groups, (D) a peroxide cross-linker in an amount enough to cause the alkenyl groups to react, (E) 0.01-30 pts.wt. surface treatment having at least one fluoroalkyl or fluoropolyether group and at least one silanol group, and (F) 0.01-10 pts.wt. at least one heat resistance improver selected from among carbon blacks, metal oxides, and metal hydroxides.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-164115

(P2001-164115A)

(43)公開日 平成13年6月19日(2001.6.19)

| (51)IntCl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード*(参考) |
|-------------------------|------|----------------|------------|
| C 0 8 L 83/05 | | C 0 8 L 83/05 | 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 F 299/08 | | C 0 8 F 299/08 | 4 J 0 2 7 |
| C 0 8 K 3/00 | | C 0 8 K 3/00 | |
| 3/04 | | 3/04 | |
| 3/22 | | 3/22 | |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|----------|-----------------------|---------|--------------------------------------------------------------|
| (21)出願番号 | 特願平11-346691 | (71)出願人 | 000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 |
| (22)出願日 | 平成11年12月6日(1999.12.6) | (72)発明者 | 大澤 康久 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内 |
| | | (72)発明者 | 佐藤 伸一 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内 |
| | | (74)代理人 | 100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名) |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フッ素ゴム組成物

(57)【要約】

【解決手段】 (A) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有するパーフルオロ化合物、又は前記アルケニル基の一部に、分子中に少なくとも2個のヒドロシシル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物が付加してなるポリマー

100

重量部

(B) 補強性フィラー

1~100重量部

(C) ヒドロシシル基を分子中に有する付加反応可能な架橋剤又はパーオキサイド架橋剤 前記

(A) 成分中のアルケニル基を反応させる十分量

(D) 分子中に少なくとも1個のフルオロアルキル基又はフルオロポリアルキルエーテル基及びシラノール基を有する表面処理剤 0.01~30重量部

(E) カーボンブラック、金属酸化物及び金属水酸化物から選ばれる1種又は2種以上の耐熱性向上剤

0.01~10重量部

を含有してなることを特徴とする架橋性フッ素ゴム組成物。

【効果】 本発明のフッ素ゴム組成物は、優れた耐熱性を有する硬化物を与える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有するパーフルオロ化合物、又は前記アルケニル基の一部に、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物が付加してなるポリマー 100重量部

(B) 補強性フィラー 1～100重量部

(C) ヒドロシリル基を分子中に有する付加反応可能な架橋剤又はパーオキシサイド架橋剤 前記(A)成分中のアルケニル基を反応させる十分量

(D) 分子中に少なくとも1個のフルオロアルキル基又はフルオロポリアルキルエーテル基及びシラノール基を有する表面処理剤 0.01～30重量部

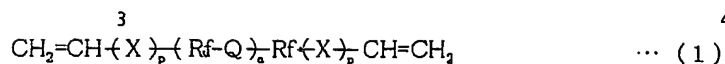
(E) カーボンブラック、金属酸化物及び金属水酸化物から選ばれる1種又は2種以上の耐熱性向上剤 0.01～10重量部

を含有してなることを特徴とする架橋性フッ素ゴム組成物。

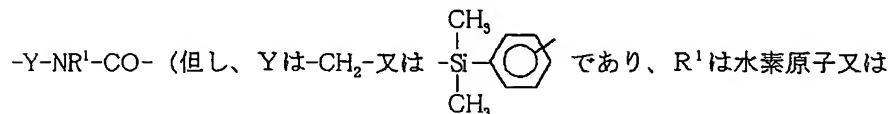
が下記一般式(1)で示される化合物である請求項1記載の組成物。

【請求項2】 前記(A)成分中のパーフルオロ化合物

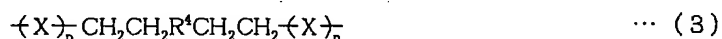
【化1】



[式中、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{Y}-\text{NR}^1\text{SO}_2-$ 又は



置換又は非置換の1価炭化水素基)を示し、Rfは2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。Qは下記一般式(2)、(3)又は(4)



[式中、X、p、 R^1 は上記と同様の意味を示し、 R^3 は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、 R^4 は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基あるいは下記一般式(5)又は(6)

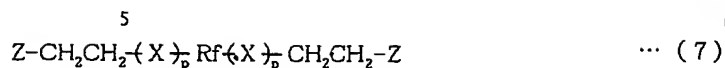


(R^5 は置換又は非置換の1価炭化水素基、 R^6 は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基)で示される基である。]

で示される基を意味し、aは0以上の整数である。]

【請求項3】 前記(A)成分中の分子中に少なくとも2個のヒドロシル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物が下記一般式(7)又は(8)で示される

化合物である請求項1又は2記載の組成物。
[化2]



〔式中、X、p、Rfは上記と同様の意味を示す。Zは下記一般式(9)



(但し、R²は置換又は非置換の1価炭化水素基、bは式(7)の化合物の場合は

1、2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3である。)

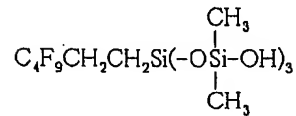
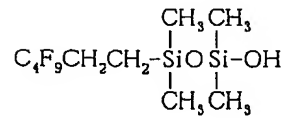
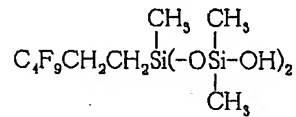
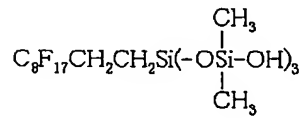
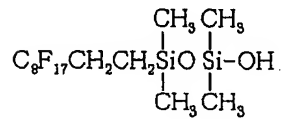
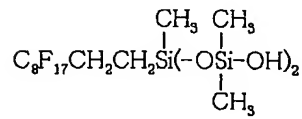
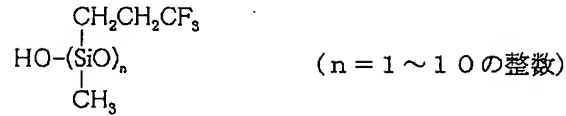
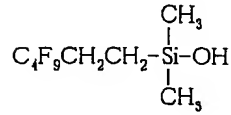
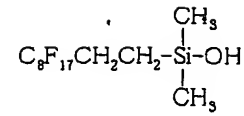
で示される基を示す。]

【請求項4】 前記(B)成分の補強性フィラーがヒュームドシリカ又は分子中にケイ素を含む表面処理剤で処理されたヒュームドシリカである請求項1乃至3のいずれか1項記載の組成物。

【請求項5】 前記(D)成分の分子中に少なくとも1

個のフルオロアルキル基又はフルオロポリアルキルエーテル基及びシラノール基を有する表面処理剤が下記式で示される化合物の1種又は2種以上である請求項1乃至4のいずれか1項記載の組成物。

【化3】



【請求項6】 前記(E)成分がアセチレンブラック、酸化セリウム、酸化鉄、酸化マグネシウム及び水酸化カルシウムから選ばれる1種又は2種以上の化合物である請求項1乃至5のいずれか1項記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フィラーの配合が

容易で耐熱性に極めて優れ、かつロール作業性、耐溶剤性、耐薬品性、低温特性、機械的強度が良好な硬化物を与えるフッ素ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来のフッ化ビニリデン系フッ素ゴムは、耐熱性、耐薬品性、機械的強度などに優れたエラストマーなので、自動車及

び機械産業を中心に広い分野で工業的に使用されている。

【0003】しかしながら、その耐薬品性は不十分であり、ケトン系、低級アルコール系、カルボニル系、有機酸系などの極性溶剤には容易に膨潤してしまい、アミンを含む薬品には劣化してゴム強度や伸びが極端に低下してしまうという欠点を有している。また、低温特性においても、 -20°C 以下ではゴム弾性を失ってしまい、シール材として使用できなくなってしまうため、寒冷地での使用には限界があるのが一般的である。

【0004】そこで、それらの欠点を改善するために、パーフルオロ化合物と含フッ素オルガノ水素ポリシロキサンとを主成分とする含フッ素硬化性組成物が提案されている。

【0005】しかしながら、これら組成物は、パーフルオロ化合物が低重合度の液状であることから液状の組成物となるため、FIPG工法やLIMS成型などには適しているものの、従来よりゴム成型で用いられている圧縮成型では作業性が劣ってしまう。

【0006】特に、成型作業性、エアの巻き込みによる不良の多発などにより、従来のゴム用2枚金型が使用できないことが多く、専用のLIMS金型を新たに作成しなければ安定した生産は困難である。

【0007】しかし、LIMS金型は、一般的に従来のゴム用2枚金型に比べて高価であり、LIMS成型機への取り付けに手間取ったり、金型取り付け後の機械の調整に時間がかかるなどの問題点があり、多品種少量生産には不向きである。

【0008】このような背景から、本発明者は、ゴム用ロール作業が可能で圧縮成型用ゴム金型による成型が可能なタイプのゴム組成物（以下、ミラブルタイプ組成物と呼ぶ）をパーフルオロ化合物、含フッ素オルガノヒドロポリシロキサン、フィラー、表面処理剤を主成分とする含フッ素硬化性組成物により製造する方法を提案した（特願平10-191038号）。

【0009】この組成物は、耐熱性、ロール作業性、耐溶剤性、耐薬品性、低温特性、機械的強度などに優れたバランスのよい材料である。しかし、自動車エンジン周辺のシール材などの高温環境用途に用いるには、高温長時間の耐熱性がなお不十分であることが判明した。

【0010】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、耐熱性に極めて優れ、かつロール作業性、耐溶剤性、耐薬品性、低温特性、機械的強度に優れた硬化物を与えるミラブルタイプのフッ素ゴム組成物を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本

発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、(A)分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有するパーフルオロ化合物、又は前記アルケニル基の一部に、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物が付加してなるポリマー、(B)補強性フィラー、(C)ヒドロシリル基を分子中に有する付加反応可能な架橋剤又はパーオキサイド架橋剤を含有する架橋性フッ素ゴム組成物に対し、(D)分子中に少なくとも1個のフルオロアルキル基又はフルオロポリアルキルエーテル基及びシラノール基を有する表面処理剤、及び(E)カーボンブラック、金属酸化物及び金属水酸化物から選ばれる1種又は2種以上の耐熱性向上剤を配合することにより、長時間にわたって耐熱性を向上させることができ、大幅な耐熱性の向上が可能になると共に、ロール作業性を向上させることができることを知見し、本発明をなすに至った。

【0012】即ち、本発明は、

(A)成分：100部（重量部、以下同じ）

(B)成分：1～100部

(C)成分：(A)成分中のアルケニル基を反応させる十分量

(D)成分：0.01～30部

(E)成分：0.01～10部

を含有してなる架橋性フッ素ゴム組成物を提供する。

【0013】以下、本発明につき更に詳しく説明する。

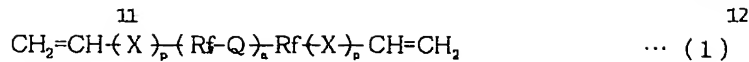
本発明の架橋性フッ素ゴム組成物の(A)成分は、

(I)分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有するパーフルオロ化合物、又は前記アルケニル基の一部に、(II)分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物が付加してなるポリマーである。

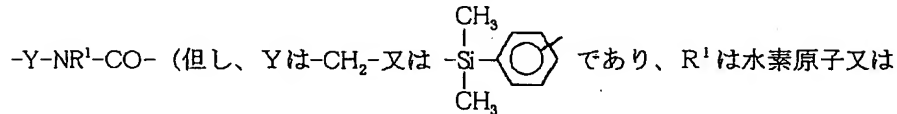
【0014】ここで、上記(I)成分のパーフルオロ化合物は、樹脂又はゴムのような高分子量重合体に合成することが技術的に困難である化合物で、分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有し、好ましくは 25°C における粘度が $25\sim 1,000,000\text{ cSt}$ である直鎖状パーフルオロ化合物であり、このパーフルオロ化合物としては、例えば下記一般式(1)で示されるものが挙げられる。

【0015】

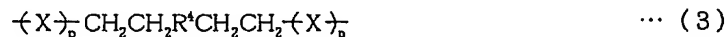
【化4】



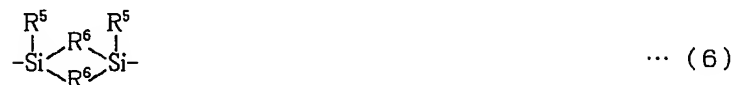
[式中、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{Y-NR}^1\text{SO}_2-$ 又は



置換又は非置換の1価炭化水素基)を示し、Rfは2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。Qは下記一般式(2)、(3)又は(4)



[式中、X、p、 R^1 は上記と同様の意味を示し、 R^3 は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、 R^4 は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基あるいは下記一般式(5)又は(6)



(R^5 は置換又は非置換の1価炭化水素基、 R^6 は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基)で示される基である。]

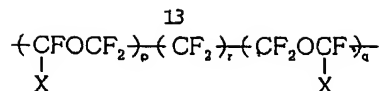
で示される基を意味し、aは0以上の整数である。]

[0016]ここで、Rfは、2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基であり、特に2価パーフルオロアルキレン基としては $-\text{C}_m\text{F}_{2m}-$ (但し、 $m=1\sim10$ 、好ましくは2~6である。)で

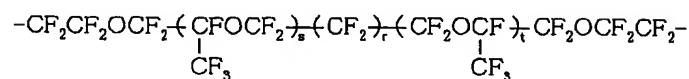
示されるものが好ましく、2価パーフルオロポリエーテル基としては下記式で示されるものが好ましい。

[0017]

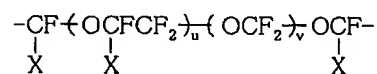
[化5]



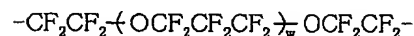
(XはF又はCF₃基、p、q、rはそれぞれp ≥ 1、q ≥ 1、2 ≤ p + q ≤ 200、特に2 ≤ p + q ≤ 110、0 ≤ r ≤ 6の整数)



(r、s、tはそれぞれ0 ≤ r ≤ 6、s ≥ 0、t ≥ 0、0 ≤ s + t ≤ 200、特に2 ≤ s + t ≤ 110の整数)

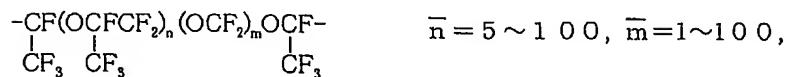
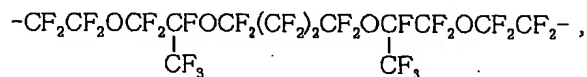
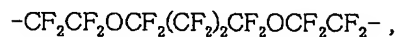
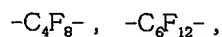


(XはF又はCF₃基、u、vはそれぞれ1 ≤ u ≤ 100、1 ≤ v ≤ 50の整数)



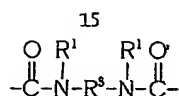
(wは1 ≤ w ≤ 100の整数)

Rfとして具体的には、下記のものが例示される。



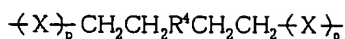
[0018] 次に、Qは下記一般式(2)、(3)又は(4)で示される基である。

[0019]
[化6]

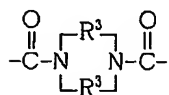


16

... (2)



... (3)



... (4)

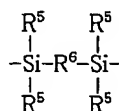
【0020】ここで、 R^1 は水素原子又は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、置換又は非置換の1価炭化水素基としては炭素数1~12のものが好ましく、これらの基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基あるいはこれらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等で置換したクロロメチル基、ブロモエチル基、クロロプロピル基、トリフルオロプロピル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル基等を挙げることができる。

10* 【0021】 R^2 は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、これは炭素数1~10、特に2~6のものが好適である。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基等のアリーレン基、あるいはこれらの水素原子の一部をハロゲン原子で置換した基等を挙げることができる。なお、式(4)において、2個の R^3 は互いに同一でも異なってもよい。

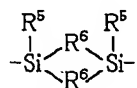
20 【0022】 R^4 は結合途中で酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基、あるいは下記一般式(5)又は(6)で示される基である。

【0023】

【化7】



... (5)



... (6)

(式中、 R^1 は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、 R^2 は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基である。)

【0024】ここで、 R^4 の式(5)、(6)で示される基において、 R^5 の1価炭化水素基としては、 R^1 で説明した置換又は非置換の1価炭化水素基と同様のものが挙げられる。また、 R^6 の例として、置換又は非置換の2価炭化水素基が挙げられるが、これは炭素数1~20、特に1~10の2価炭化水素基が好適であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基等のアリーレン基、これらの基

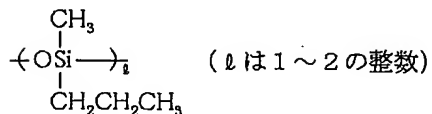
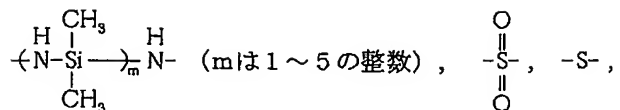
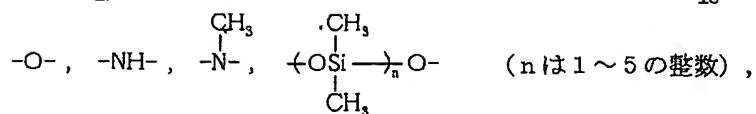
の水素原子の一部をハロゲン原子等で置換した基、あるいはこれらの置換又は非置換のアルキレン基、アリーレン基の組合せなどが例示される。

【0025】また、 R^4 の他の例として酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む2価の基が挙げられる。

40 【0026】この場合、酸素原子は-O-、硫黄原子は-S-、窒素原子は-NR- (Rは水素原子又は炭素数1~8、特に1~6のアルキル基又はアリール基である) などとして介在させることができ、またケイ素原子はオルガノシロキサンを含有する基あるいはオルガノシリレン基として介在させることもでき、具体的には下記の基を例示することができる。

【0027】

【化8】

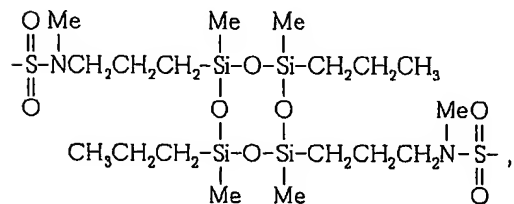
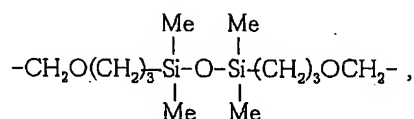
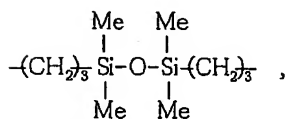
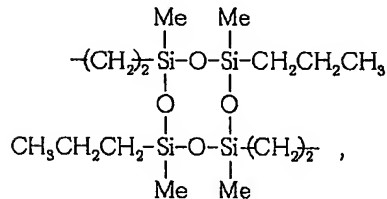
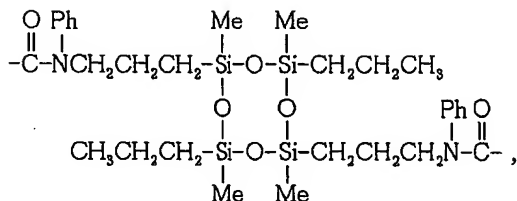
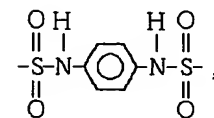
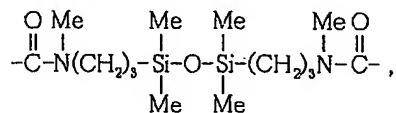
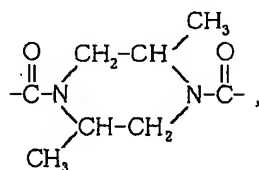
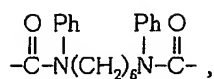


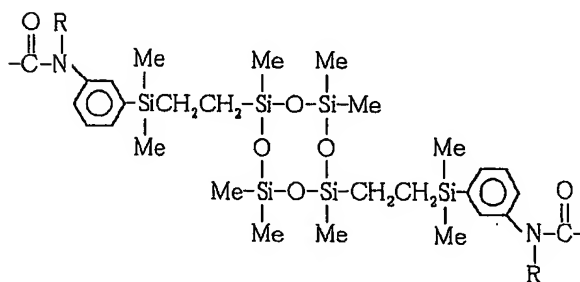
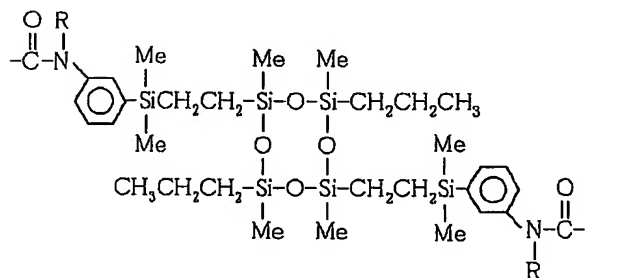
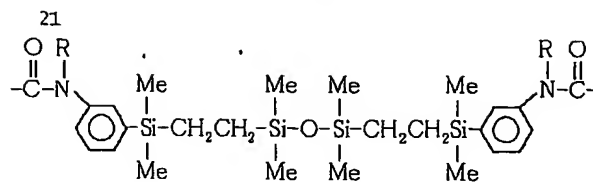
【0028】一方、R'の結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基としては、上記R'で説明した置換又は非置換の2価炭化水素基及びこれに上記酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、硫黄原子介在基を介在させたものが示される。

【0029】上記式(2)、(3)、(4)により示される式(1)中のQとしては、具体的に下記の基が例示される。なお、以下の一般式において、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。

【0030】

20 【化9】





(Rは水素原子、メチル基又はフェニル基)

【0032】なお、上記式(1)において、aは0以上 *は好ましくは0~10、特に0~6の整数である。
 の整数であり、従って、式(1)の含フッ素化合物は1 【0033】次に、Xは、下記に挙げるものである。
 分子中に2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフ 【0034】
 ルオロポリエーテル基を1個以上含むものであるが、a * 30 【化11】

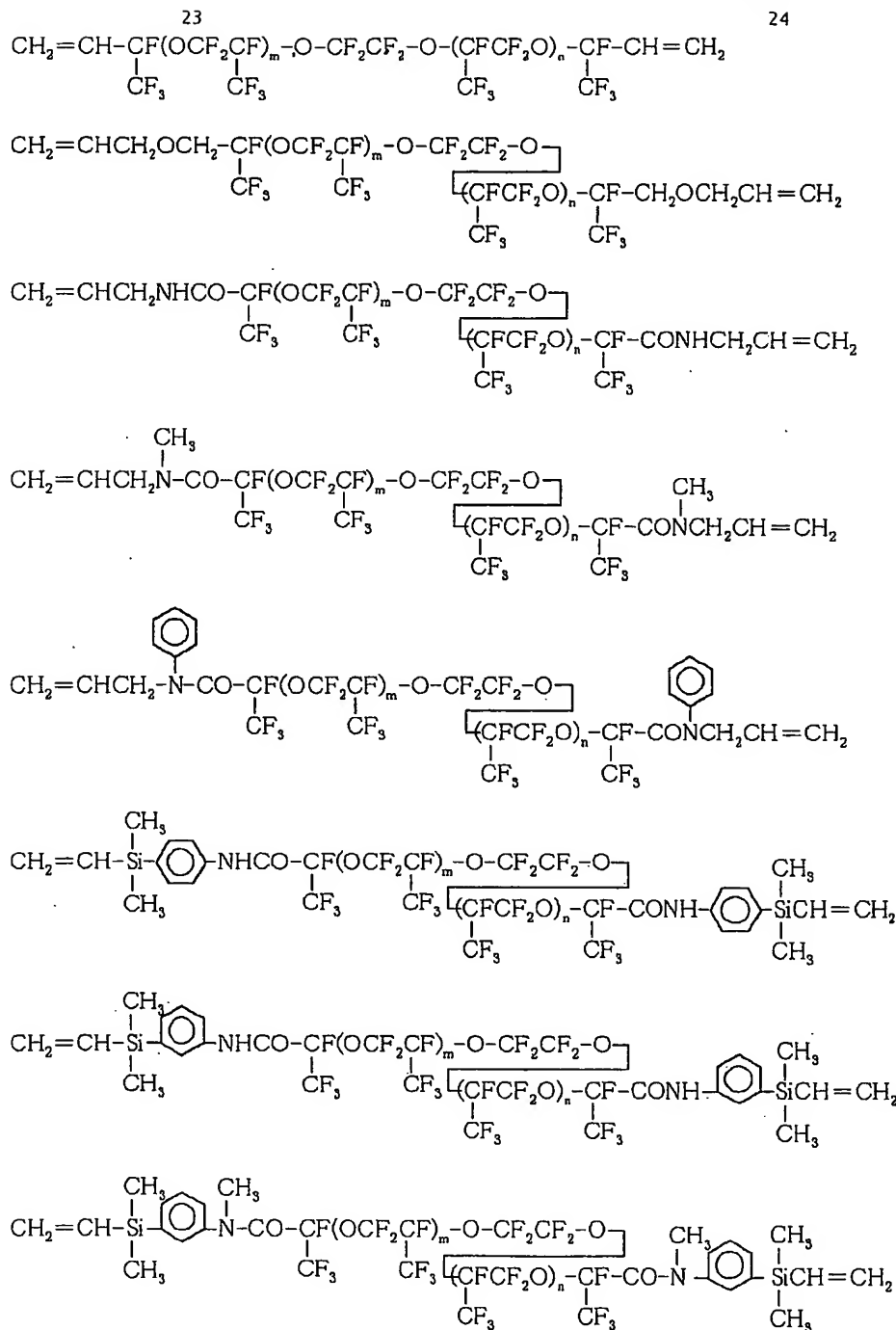
-CH₂-, -CH₂O-, -CH₂OCH₂-, -Y-NR¹SO₂- 又は -Y-NR¹-CO-

(但し、Yは-CH₂-又は (オルソ、メタ又はパラ位) であり、R¹は

水素原子又は置換又は非置換の1価炭化水素基である。なお、R¹は上記した通り
 であるが、好ましくはメチル基、フェニル基又はアリル基である。)

【0035】また、pは0又は1であり、式(1)のバ 40 テル化合物の具体例としては、例えば下記式で表される
 ーフルオロ化合物は両末端にビニル基、アリル基等を有 直鎖状フルオロポリエーテル化合物等が挙げられる。
 するものである。 【0037】

【0036】上記式(1)で表されるフルオロポリエー 【化12】



(但し、式中、 m 、 n は0以上の整数であり、好ましくは25℃における粘度を25～1,000,000cStとする値である。)

【0038】上記(1)成分の直鎖状パーフルオロ化合物は、25℃での粘度が25～1,000,000cStの範囲にあることが好ましく、特に100～60,000cStであることが好ましい。粘度がこの範囲外であるときは満足する特性を有するゴム硬化物を形成する

ことが困難となったり、作業性が低下する等の不都合を生じるおそれがある。

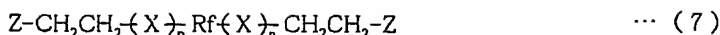
【0039】次に、上記(11)成分の分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含むアルケニル基と付加反応可能な化合物としては、有機化合物中にヒドロシリル基を含有するものや、有機ケイ素化合物中にヒドロシリル基を含有するものでもよいが、分散性や耐熱性を考慮すると、以下に示す式(7)又は式(8)の化合物が望

ましい。

*【化13】

【0040】

*



〔式中、X、p、Rfは上記と同様の意味を示す。Zは下記一般式(9)

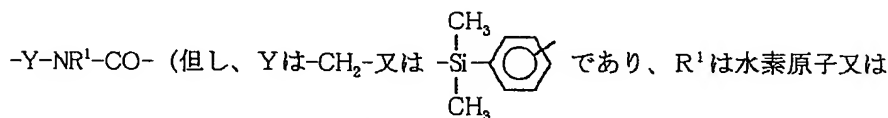


(但し、R²は置換又は非置換の1価炭化水素基、bは式(7)の化合物の場合は

1、2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3である。)

で示される基を示す。]

ここで、Xは独立に-CH₂-, -CH₂O-, -CH₂OCH₂-, -Y-NR¹SO₂-又は



置換又は非置換の1価炭化水素基)を示し、Rfは2価パーフルオロアルキレン

基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。

【0041】Rf、X及びpについては上述した通りであるが、式(7)、(8)におけるRf、X及びpと式(1)におけるRf、X及びpとは互いに同一であっても異なってもよい。

※【0042】また、Zは、下記一般式(9)で示される基である。

【0043】

※【化14】



【0044】ここで、R¹は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、R²の置換又は非置換の1価炭化水素基としては、炭素数1~8のものが好ましく、これらの基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基あるいはこれらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等で置換したクロロメチル基、プロモエチル基、クロロプロピル基、トリフルオロプロピル基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシル基等を挙げることができる。

【0045】また、bは、式(7)の化合物の場合は1、2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3であ

る。

【0046】本発明の(A)成分としては、上記(1)成分を単独使用してもよいが、ロール作業性を向上させるため、上記(1)成分のアルケニル基の一部に(11)成分のヒドロシリル基を付加反応させ、(1)成分の残部のアルケニル基を残存させた非流動性のゲル状ポリマーを用いることができる。

【0047】この場合、(1)成分と(11)成分との割合は、(11)成分中のヒドロシリル基量/(1)成分中のアルケニル基量が、モル比で0.1~0.99、特に0.3~0.8であることが好ましい。この比が0.1未満であるとパーフルオロ化合物がゲル化せずに多少増粘する程度であり、フィラーを添加しても流動性が残るため、ゴム用2本ロールで分出し作業を行うことが困難な液状ゴムになってしまい、0.99を超えるとゴムの硬化物になり、フィラーの添加が困難になったり、ロールに巻き付かないなどの不具合が生じる。

【0048】なお、(I)成分と(II)成分との付加反応には、付加反応触媒を用いることが好ましく、付加反応触媒としては、白金族金属化合物が望ましい。

【0049】ここで、白金族金属化合物は一般に貴金属の化合物であり、高価格であることから、比較的入手しやすい白金化合物がよく用いられる。

【0050】白金化合物としては、例えば塩化白金酸又は塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体、アルコールやビニルシロキサンとの錯体、白金/シリカ又はアルミナ又はカーボン等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。白金化合物以外の白金族金属化合物としては、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム系化合物も知られており、例えばRhCl(PPh₃)₃、RhCl(CO)(PPh₃)₂、RhCl(C₂H₄)₂、Ru₃(CO)₁₂、IrCl(CO)(PPh₃)₂、Pd(PPh₃)₄等を例示することができる。

【0051】これらの触媒の使用量は、特に制限されるものではなく、触媒量で所望とする硬化速度を得ることができるが、経済的見地又は良好な硬化物を得るためには、(I)、(II)成分の全量に対して0.1~1、000ppm(白金族金属換算)、より好ましくは0.1~500ppm(同上)程度の範囲とするのがよい。

【0052】上記付加反応の条件は適宜選定でき、反応は室温で行ってもよいが、反応を速めるには50~200℃に加熱して行うことができる。

【0053】本発明のフッ素ゴム組成物の(B)成分は補強性フィラーである。この補強性フィラーは、ロール作業性、機械的強度、熱安定性、耐候性、耐薬品性、難燃性等を向上させたり、硬化時における熱収縮の減少、硬化して得られる弾性体の熱膨張率の低下、ガス透過率を下げるなどの目的で添加されるが、主としてミラブルタイプの組成物にするため、ロール作業性と機械的強度を向上させる目的で配合される。

【0054】フィラーとしては、例えば、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ、珪藻土、石英粉末、ガラス繊維、カーボンや、酸化鉄、酸化チタン、酸化セリウム等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩などを挙げることができ、これらは各種表面処理剤で処理したものであってもよい。これらの中では、機械的強度の点からヒュームドシリカが好ましく、特に分散性を向上させるためにシラン系等の分子中にケイ素を含む表面処理剤で処理されたものが好ましい。

【0055】補強性フィラーの配合量は、(A)成分100部に対して1~100部である。1部未満ではフィラーの補強性が低下すると共に、ロール作業性が低下し、100部を超えるとゴムの柔軟性が失われたり、ロールに巻き付かなくなるなどの不都合が生じる。

【0056】本発明の(C)成分は架橋剤であり、架橋剤としては、(C-1)ヒドロシリル基を分子中に含む

付加反応可能な架橋剤、又は、(C-2)パーオキサイド架橋剤が用いられる。

【0057】この場合、(C-1)成分の架橋剤としては、分子中にヒドロシリル基を少なくとも2個、好ましくは3個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを挙げることができ、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に通常用いられるオルガノハイドロジェンポリシロキサンを使用することができるが、特に上記(I)成分と同様のものを使用することができる。

【0058】この(C-1)成分の添加量は、上記(A)成分中の残存アルケニル基と反応し、(A)成分を硬化するに十分な量である。この場合、この架橋剤は、保存安定性の点から従来のミラブルゴム組成物と同様にゴム成型直前に添加することが望ましいが、その添加量は、(A)成分で用いた(II)成分の架橋材料を考慮して決定することがゴム物性を安定化する上で重要であり、

{(II)成分中のヒドロシリル基量+(C)成分のヒドロシリル基量}/(I)成分中のアルケニル基量が0.5~5、特に0.8~2の範囲であることが好ましい。

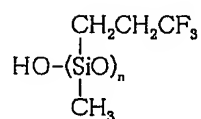
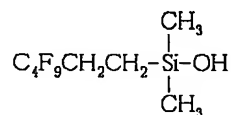
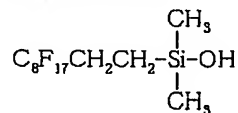
【0059】また、上記(C-1)成分には、必要に応じ、白金族金属化合物等の付加反応触媒を配合することができるが、上記(A)成分の製造に使用した付加反応触媒が(A)成分中に残存している場合は、必ずしも添加しなくてもよい。なお、添加量は触媒量であり、上記と同様でよい。

【0060】一方、(C-2)成分のパーオキサイド架橋剤としては、例えば、ジベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、*tert*-ブチルパーオキシアセテート、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*tert*-ブチルパーオキシヘキサンなどが挙げられるが、保存安定性やスコッチ防止の点から、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*tert*-ブチルパーオキシヘキサンが好ましい。

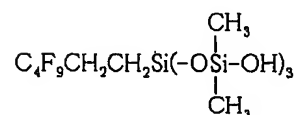
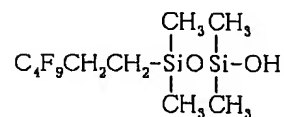
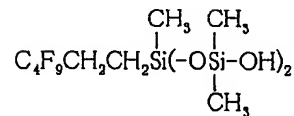
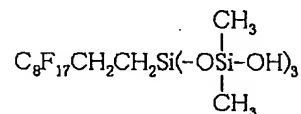
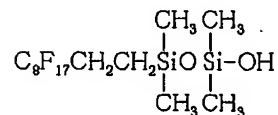
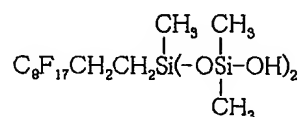
【0061】上記パーオキサイド架橋剤の添加量は、(A)成分を硬化させるに十分な量であればよいが、(A)成分100部に対して0.1~5部、特に0.5~3部が好ましい。0.1部に満たないと架橋が不十分になったり架橋が遅くなる場合があり、5部を超えると物性に悪影響を与える場合がある。

【0062】(D)成分は、分子中に少なくとも1個のフルオロアルキル基又はフルオロポリアルキルエーテル基(好ましくは炭素数1~20、特に1~10のアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子に置換したもの)及びシランール基を有する好ましくはケイ素原子数1~20、特に1~5のシラン又はシロキサン等の表面処理剤である。この(D)成分は、フィラーとポリマ

一間の濡れ性を向上させ、フィラー配合と分散を容易にすることで配合作業を容易にして、組成物の機械的強度を向上させるための必須成分であり、ヒュームドシリカ等のフィラー表面との親和性を有するシラノール基とポリマーのパーフルオロ主鎖との親和性を有するフルオロアルキル基又はフルオロポリアルキルエーテル基を分子中に少なくとも1つ含有している必要がある。 *



(n = 1 ~ 10の整数)



*【0063】この分子中に少なくとも一つのフルオロアルキル基とシラノール基を有する表面処理剤としては、具体的には下記式で表されるものを挙げることができ、これらを1種単独で又は2種以上併用して使用することができる。

【0064】

【化15】

【0065】また、この配合量は、(A)成分100部に対して0.01~30部が適当であり、0.01部未満であると表面処理剤としての効果が少なくなり、フィラー配合作業性やゴム物性の向上が期待できず、30部を超えるとフィラー配合作業は容易になるが、過剰の表面処理剤が不純物となり、ゴム物性が低下してしまうなどの不具合が発生してしまう。更に好ましくは0.1~20部である。

【0066】(E)成分は、耐熱性向上剤であり、本発明の最も重要な成分であり、カーボンブラック、金属酸化物及び金属水酸化物から選択される。これらは熱時に発生するラジカルやフッ化水素などの酸性物質を吸収もしくは中和する作用により耐熱性を向上させると考えられる。

【0067】これらの(E)成分は粉末であるが、(B)成分の補強性フィラーと異なり、機械的強度を向上する目的で添加するものでなく、熱時に発生するラジカルや酸性物質を吸着又は中和するものであるから、表面処理を行うと表面活性が失われて効果が低下してしまう。従って、表面処理を行ったり、(D)成分の表面処理剤と同時に添加することは好ましくない。

【0068】カーボンブラックとしては、ランプブラック、各種ファーンズブラック及びアセチレンブラックなどが挙げられるが、不純物の含有による架橋特性及びゴム物性の低下の心配のいらないアセチレンブラックが好ましい。

【0069】金属酸化物としては、酸化鉄、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化銅、酸化チタン、酸化アルミ、酸化カドミウム、酸化コバルト、酸化セリウム等が挙げられるが、ゴムへの練り込みやすさやコンパウンド内での安定性を考慮すると、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化セリウムが好ましく使用できる。

【0070】金属水酸化物としては、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化アルミなどが挙げられるが、水酸化物の安定性や取扱い上の安全性を考慮すると、水酸化カルシウムが好ましく使用できる。

【0071】また、これら(E)成分は、単独に添加しても十分な耐熱性の向上となるが、2成分以上を併用することで、その効果は極めて向上する。

【0072】また、この配合量は、1成分を単独使用する場合であっても2成分以上を併用する場合であっても、(A)成分100部に対して0.01~10部が適当であり、0.01部未満であると、耐熱性向上剤としての効果が少なくなり、10部を超えると、ヒュームドシリカのような補強性がないので、ゴムの機械的強度を維持するのが難しくなる。更に好ましくは0.1~5部であり、これによって機械的強度と耐熱性を兼ね備えたフッ素ゴム組成物とすることができる。

【0073】この組成物には、その実用性を高めるために種々の添加剤を必要に応じて添加することができる。これら添加剤として具体的には、この組成物の硬化速度を制御する目的で加える $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})\text{SiO}$ 単位(式中、Rは水素原子又は置換もしくは非置換の1価炭化水素基である。)を含むポリシロキサン(特公昭48-10947号公報参照)及びアセチレン化合物(米国特許第3445420号及び特公昭54-3774号公報参照)、更に、重金属のイオン性化合物(米国特許第3532649号参照)等を例示することができる。

【0074】本発明のフッ素ゴム組成物の製造工程は、
(a) (A)成分のポリマーを得る工程
(b) (B)、(D)成分のフィラー及び表面処理剤を添加する工程

(c) (E)成分の耐熱性向上剤を添加する工程

(d) (C)成分の架橋剤を添加する工程

とすることができる。

【0075】(a)工程は、パーフルオロ化合物を単独で用いる場合は必要ないが、ロール作業が可能になる程度まで分子量を増大させることが合成技術上困難な液状のパーフルオロ化合物の一部の反応基をヒドロシル基を用いて架橋させることにより分子量を増大させる工程であり(以後プレキュアーと呼ぶ)、この工程によりフィラーを添加した後にゴム用2本ロールによる配合が容易になるものであり、この工程で分子量を増大させないと、従来の液状ゴムと同様に、液体もしくはペースト状の組成物になってしまい、ゴムロールによる配合や分出しが困難になる場合がある。

【0076】この(a)工程は液体の混合であるから、ビーカーレベルの攪拌でも可能であり、比較的簡単な装置でよく、市販されている液体用ミキシングマシンであれば何ら問題なく混合できるが、次工程のフィラー配合時に用いるゴム用の配合装置内で混合すれば組成物を移動する必要がなくなるので、(b)工程の配合で使用されるゴム用ニーダー、加圧ニーダー、バンバリーミキサーなどのゴム用混練り装置内で混合すれば好都合である。このときの温度は常温でもよいが、付加反応を速やかに行う目的で加熱してもよく、このときの条件は50~200℃で10分~24時間とすることができる。

【0077】(b)工程は、硬度、ゴム強度やロール作業性などを調整するための(B)成分であるフィラーと、そのフィラーの配合を容易にし、ゴム物性を向上させるための(D)成分である表面処理剤を添加する工程であり、この工程後で組成物は従来のミラブルタイプのゴム組成物と同じ形態になり、特に(D)成分の配合により、保存安定性に優れ、ロール作業が可能なものとなる。

【0078】(b)工程は、前述した通り、一般的なゴムの配合に用いられるゴム用ニーダー、加圧ニーダー、バンバリーミキサー等を用いればよい。

【0079】これらの配合の際は、常温であっても何ら問題ないが、剪断熱を安定にするなどの目的によりポリマーが分解しない温度範囲で加熱してもよく、その条件は100～300℃で10分～8時間程度が望ましい。

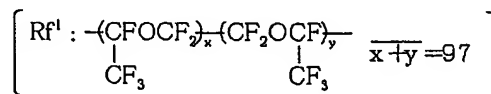
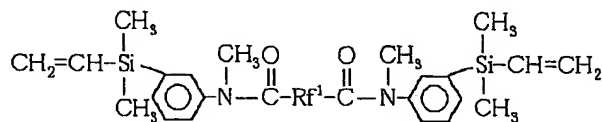
【0080】(c)工程は、耐熱性向上剤を添加する工程であり、添加剤を均一に分散させるため、前述のフィラー配合工程である(b)工程と次工程の架橋剤等を配合する(d)工程との間が好ましく、(b)工程直後に(b)工程で用いる混練り装置で添加しても、(d)工程の直前に(d)工程で用いられる装置による配合であ

ってもよい。
【0081】(d)工程は、(C)成分の架橋剤、触媒、架橋助剤などを配合する工程であり、装置としてはニーダー、加圧ニーダー、バンバリーミキサーなどは混合発熱により架橋が進行するスコーチ現象の危険があり好ましくなく、分出し作業も行うことができるゴム用2本ロールが望ましく、練り作業時の発熱による架橋の進行を抑えるために冷却設備を有するものがよい。

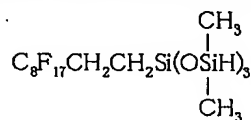
【0082】本発明の組成物の硬化条件は、一次キュアーとして100～200℃で1～30分が好ましい。1*20

ポリマー (パーフルオロ化合物)

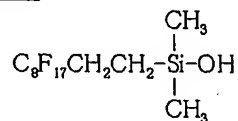
粘度4, 400cSt, 平均分子量16, 500, ビニル基量0.013モル/100g



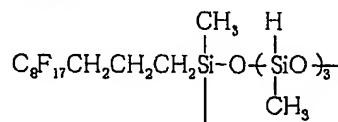
プレキュアー剤 (付加反応架橋剤)



表面処理剤



付加反応架橋剤



付加反応触媒

PL50T, 信越化学工業社製商品名

*00℃未満では硬化時間が長くなってしまいうため、工業的生産性に劣り好ましくなく、200℃を超えるとスコーチ発生の危険性があるため好ましくなく、100～200℃が好ましく、更には120～170℃が好適である。その場合の硬化時間は架橋反応が完了する時間を適宜選択すればよい。また、本組成物の物性を安定化させるため、100～230℃で1～24時間程度の熱処理で二次キュアーをすることが好ましい。二次キュアーは100℃未満では効果が少なく、230℃を超えると熱分解するおそれがあるため好ましくなく、更に好ましくは150～200℃で1～20時間が好適である。

【0083】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例で部は重量部を示し、粘度は25℃の値である。また、下記例で使用した物質は下記の通りである。

【0084】

【化16】

白金化合物触媒

50 補強性フィラー

R976, 日本アエロジル社製商品名、
ケイ素系表面処理剤で処理されたヒュームドシリカ
反応制御剤
エチルシクロヘキサノール、50%トルエン溶液
カーボンブラック
デンカブラック、電気化学工業社製商品名
アセチレンブラック
酸化セリウム
試薬、和光純薬工業社製
酸化マグネシウム
キョーマグ#150、協和化学社製商品名
酸化鉄
トダカラー130ED、戸田化学社製商品名
水酸化カルシウム
カルディック#2000、近江化学工業社製商品名
【0085】〔実施例、比較例〕表1に示す成分を使用し、下記に示す工程によりフッ素ゴム組成物を得た。
【0086】(a) 工程 (プレキュアーゴム製造工程)
1リットルビーカー内に表1に示すような配合比率でポリマーとプレキュアー剤を仕込み、10分間室温で撹拌*20

| 工 程 | 添加剤 | 配合部数 |
|-------------------|-----------|----------|
| (a) プレキュアーゴム製造 | ポリマー | 100 |
| | プレキュアー架橋剤 | 1.8 |
| | 触媒 | 0.2 |
| (b) フィラー及び表面処理剤配合 | 補強性フィラー | 35 |
| | 表面処理剤 | 6 |
| (c) 耐熱性向上剤配合 | 耐熱性向上剤 | 適量 (実施例) |
| (d) 架橋剤配合 | 架橋剤 | 1.3 |
| | 制御剤 | 0.2 |

【0090】次に、得られたフッ素ゴム組成物につき下記方法でその特性を評価した。結果を表2に示す。

【0091】物性評価方法

得られた硬化可能な組成物は、ゴム用75トンプレスにて150℃、10分間の条件で2mm厚のゴムシートを作成した後に200℃、4時間のポストキュアを行ったものを、JISゴム評価方法に従い、物性測定（硬度、伸び、引張り強度）した。

* 棒を用いて手動にて十分混合した後に触媒を添加し、更に15分間混合したものを室温にて3時間放置したところ、ポリマーの粘度が徐々に増加して、ついには生ゴム状のポリマーとなった。

【0087】(b) 工程 (フィラー及び表面処理剤配合工程)

上記ポリマーを300cc試験用ニーダーに移して温度を170℃に上昇させ、表1に示すような配合にてフィラーと表面処理剤を添加した。フィラーの添加終了後、

10 同様の温度にて1時間混練りを行い、ベースコンパウンドを得た。

【0088】(c) 工程 (耐熱性向上剤配合工程)

上記ベースコンパウンドをニーダーから取り出し、ゴム用2本ロールに巻き付け、表1に示すように各種耐熱性向上剤を配合して、最終コンパウンドを得た。

【0089】(d) 工程 (架橋剤配合工程)

最後に、ゴム用2本ロールで付加反応制御剤と付加反応架橋剤を表1に示すように配合して、硬化可能なフッ素ゴム組成物を得た。

【表1】

耐熱性評価方法

上記物性評価用ゴムシートを用いて、200℃の乾燥機内に500時間放置した後のゴム物性（硬度、伸び、引張り強度）を比較し、特に引張り強度の変化を耐熱性の重点項目とした。

【0092】

【表2】

| | 耐熱性向上剤 | | 硬度 (HS-A) | 伸び (%) | 引張り強度 (kg/cm ²) |
|-------|----------------------------|-----|--------------|-----------|--------------------------------|
| 比較例 1 | なし | 初期 | 72 | 252 | 103 |
| | | 加熱後 | 80 | 117 | 60 |
| | | 変化 | +8ポイント | -54% | -42% |
| 実施例 1 | カーボンブラック 1部 | 初期 | 72 | 276 | 105 |
| | | 加熱後 | 80 | 169 | 72 |
| | | 変化 | +8ポイント | -39% | -31% |
| 実施例 2 | 酸化セリウム 1部 | 初期 | 70 | 300 | 108 |
| | | 加熱後 | 75 | 213 | 74 |
| | | 変化 | +5ポイント | -29% | -31% |
| 実施例 3 | 酸化マグネシウム 1部 | 初期 | 71 | 293 | 103 |
| | | 加熱後 | 77 | 197 | 80 |
| | | 変化 | +6ポイント | -33% | -22% |
| 実施例 4 | 酸化鉄 1部 | 初期 | 70 | 293 | 106 |
| | | 加熱後 | 75 | 160 | 65 |
| | | 変化 | +5ポイント | -41% | -38% |
| 実施例 5 | 水酸化カルシウム 1部 | 初期 | 71 | 299 | 103 |
| | | 加熱後 | 76 | 179 | 71 |
| | | 変化 | +5ポイント | -40% | -31% |
| 実施例 6 | カーボンブラック 0.5部 酸化セリウム 1部 | 初期 | 72 | 285 | 108 |
| | | 加熱後 | 78 | 224 | 98 |
| | | 変化 | +6ポイント | -21% | -10% |
| 実施例 7 | カーボンブラック 0.5部 酸化鉄 1部 | 初期 | 71 | 280 | 117 |
| | | 加熱後 | 77 | 188 | 81 |
| | | 変化 | +6ポイント | -33% | -30% |

【0093】表2に示す耐熱性向上剤を配合したものの物性を比較した結果より、耐熱性向上剤未添加（比較例1）に比べて、引張り強度の低下が少ないことがわかる。特に、カーボンブラックと酸化セリウムを併用した*

*実施例6でその効果が大きい。

【0094】

【発明の効果】本発明のフッ素ゴム組成物は、優れた耐熱性を有する硬化物を与える。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C 0 8 K 5/14
5/5415

C 0 8 K 5/14
5/5415

(72)発明者 松田 高至

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

Fターム(参考) 4J002 CH051 CP042 DA036 DA039

DE079 DE089 DE096 DE099

DE109 DE116 DE119 DE136

DE139 DE149 DE236 DJ016

DJ036 DL006 EK037 EK047

EK057 EX048 FA046 FD142

FD147 FD209 GN00 GN00

4J027 AC09 AH03 CA12 CA20 CA29

CA36 CB03 CD01

(72)発明者 佐藤 誠

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内